PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/45055 (51) Internationale Patentklassifikation 6: A1 C08G 63/688 (43) Internationales 10. September 1999 (10.09.99) Veröffentlichungsdatum: (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KP, US, europäisches Patent PCT/EP99/01428 (21) Internationales Aktenzeichen: (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 5. März 1999 (05.03.99) (22) Internationales Anmeldedatum: Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 7.7Märg:1998 (07.03.98) DE 198 09 948.7 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERSeintreffen. DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE). CLARIANT GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DETERT, Marion [DE/DE]; Paul-Dieroff-Weg 48A, D-22455 Hamburg (DE). KOLLER, Andreas [DE/DE]; Randersweide 26A, D-21035 Hamburg (DE). LOFFLER, Matthias [DE/DE]; Hohe

(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

Kanzel Strasse 14, D-65527 Niedemhausen (DE). MEES, Bernhard [DE/DE]; Gräfliche Strasse 33, D-65817 Eppstein (DE). MORSCHHÄUSER, Roman [DE/DE]; Watfordstrasse 20A, D-55122 Mainz (DE). TUROWSKI, Angelika [DE/DE]; Parkstrasse 40, D-65779 Kelkheim (DE).

- (54) Tide: SULFONATED COMB POLYMERS AND PREPARATIONS, ESPECIALLY HAIR COSMETIC PREPARATIONS BASED ON SUCH SULFONATED COMB POLYMERS
- (54) Bezeichnung: SULFONIERTE KAMMPOLYMERE UND ZUBEREITUNGEN, INSBESONDERE HAARKOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN AUF DER GRUNDLAGE VON SOLCHEN SULFONIERTEN KAMMPOLYMEREN
- (57) Abstract

The invention relates to water soluble and/or water dispersible comb polymers comprised of a polymer main chain and polyester lateral branches which contain sulfone groups and which are linked to said polymer main chain via ester groups.

(57) Zusammenfassung

Wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

PCI	veromentuchen.						
	Albanien	RS	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AL		FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM	Armenien	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AT	Österreich	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Techad
AZ	Aserbaidschan	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BA	Bosnien-Herzegowina	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tedschikistan
BB	Barbados	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgien	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF	Burkina Paso	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	IK	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin		Israel	MR	Mauretanien	UG ·	Uganda
BR	Brasilien	IL IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada			NB	Niger	UZ	Usbekistan
CF C	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE		NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan Demokratische Volksrepublik	NZ	Nerseeland	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP		PL	Polen		
СМ	Kamerun		Korea	PΥ	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	R	Ruminien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DB	Deutschland	u	Liechtenstein	SE SD	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka				
שט	Patland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/45055 PCT/EP99/01428

Beschreibung

Sulfonierte Kammpolymere und Zubereitungen, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen auf der Grundlage von solchen sulfonierten Kammpolymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft neue sulfonierte Kammpolymere und Zubereitungen, solche sulfonierte Kammpolymere enthaltend. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Wirkstoffe und Zubereitungen zur Festigung, Formgebung, Kräftigung und Strukturverbesserung der Haare.

Eine ansprechend aussehende Frisur wird heute allgemein als unverzichtbarer Teil eines gepflegten Äußeren angesehen. Dabei gelten aufgrund aktueller Modeströmungen immer wieder Frisuren als chic, die sich bei vielen Haartypen nur unter Verwendung bestimmter festigender Wirkstoffe aufbauen bzw. für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten lassen.

Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.

Die Eigenschaft der Fülle wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung nicht flach auf der Kopfhaut aufliegt und gut frisierbar ist.

Die Eigenschaft des Volumen wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung Fülle und Sprungkraft aufweist.

Die Eigenschaft des Body's wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haarvolumen selbst unter äußeren, störenden Einflüssen groß bleibt.

Festigende Wirkstoffe, bei denen es sich in der Regel um polymere Verbindungen handelt, können in übliche Haarreinigungs- oder -konditioniermittel eingearbeitet werden. In vielen Fällen ist es aber vorteilhaft, sie in Form spezieller Mittel wie Haarfestiger oder Haarsprays anzuwenden.

Es gibt nun in jüngster Zeit eine Reihe von Entwicklungen auf dem Haarkosmetikgebiet, die einen Bedarf an neuartigen festigenden Wirkstoffen bzw. neuen Formulierungsformen geweckt haben. Viele dieser Entwicklungen beruhen dabei nicht auf anwendungstechnischen Nachteilen oder Unzulänglichkeiten der bekannten Mittel, sondern z.B. auf Umweltschutz-Gesichtspunkten, gesetzlichen Auflagen oder anderen "nichttechnischen" Ursachen.

So wird insbesondere verstärkt ein Übergang von Mitteln auf Basis flüchtiger organischer Verbindungen (sogenannter "volatile organic compounds" oder auch kurz: VOC's), z.B. Alkoholen, zu Mitteln auf wäßriger Basis angestrebt.

Der Stand der Technik läßt es aber an Wirkstoffen (Polymeren) und Zubereitungen mangeln, welche den vorab genannten Anforderungen entsprechen. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel Bestandteile (synthetische oder natürliche Polymere), welche Gefahr laufen, bei teilweisen oder vollständigen Ersatz leichtflüchtiger organische Bestandteile durch Wasser eine signifikante Beeinträchtigung der Produkteigenschaften zu erfahren, was oft durch geschickte Formulierung kompensiert werden muß. Zudem zeichnen sich die fixierenden Zubereitungen des Standes der Technik häufig durch nur schwierig bzw. aufwendig zu formulierende Rezepturbestandteile mit ungenügender Langzeitstabilität aus, wobei dieses besonders auf Siliconderivate zutrifft, die zur Verbesserung der Flexibilität und Taktilität der Polymerfilmoberfläche eingesetzt werden.

Es bestand also die Aufgabe, entsprechende Mittel zu entwickeln, die hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften, beispielsweise dem Sprühverhalten und der Trocknungszeit bei Haarsprays, die vom Verbraucher gesteckten Erwartungen erfüllen und gleichzeitig einen reduzierten Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen aufweisen, ohne daß die elementaren Eigenschaften des Polymerfilms auf den Haaren, wie z.B. Klarheit/Tranparenz, Oberflächentaktilität, Glanz, Elastizität und Auswaschbarkeit negativ beeinflußt werden und die Verarbeitbarkeit der Formulierungsbestandteile einfach und unproblematisch ist.

Es wurde nun gefunden, und darin liegt die Lösung der Aufgaben begründet, daß wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen die Nachteile des Standes der Technik beseitigen oder zumindest mindem.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymere zeichnen sich sowohl durch gute Wasser- und Alkoholverträglichkeit als auch durch günstige Filmeigenschaften und hohem Netzvermögen aus. Zudem sind sie einfach zu formulieren.

Die Grundstruktur der erfindungsgemäßen Kammpolymere folgt im wesentlichen dem folgenden Schema:

Dabei bedeuten die miteinander verbundenen Grupperungen mit der Bezeichnung XXX den Grundkörper eines Polymerrückgrates, an welchem über Esterfunktionen Molekülgruppierungen verbunden sind, welche die Bezeichnung YYY tragen. Die Molekülgruppierungen YYY stellen sowohl die vollständigen sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarme der erfindungsgemäßen Kammpolymere dar, können aber auch andere Molekülgruppierungen darstellen.

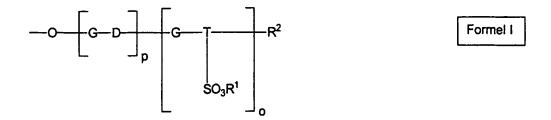
Dabei besteht die polymere Hauptkette der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere bevorzugt aus:

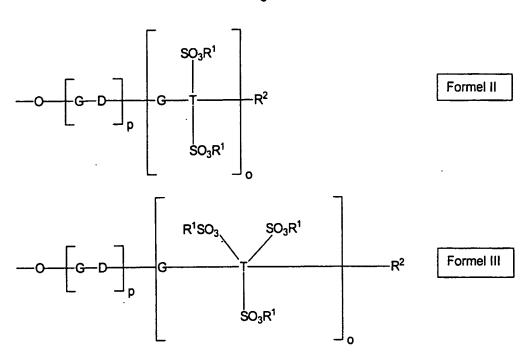
a) polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbonensäure. Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2.000 -100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die Anbindung der Polyester-Seitenketten erfolgt über eine Estergruppe, die durch die Reaktion einer funktionellen Gruppe der Hauptkette (-COOH im Falle der Polycarbonsäuren oder -OH im Falle der Polyalkohole) mit einer entsprechenden Gruppe des Polyesters (OH im Falle der Polycarbonsäuren und COOH im Falle der Polyalkohole). Selbstverständlich können auch reaktive Derivate der eben angeführten Komponenten zur Rektion gebracht werden (beipielsweise Anhydride, Ester, Halogenverbindungen und dergleichen mehr).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester können sich vorteilhaft durch folgende generische Strukturformeln auszeichnen:





usw.

Dabei können p und o so gewählt werden, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I - III bestehen vorteilhaft aus:

G: einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O)_k-[R⁴-O)_m-H, entsprechend einer Organyleinheit

$$+\left(O-R^3\right)_k$$
 $+\left(O-R^4\right)_m$ $+\left(O-R^4\right)_m$

Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerwiese verschieden sein müssen.

Für die Koëffzienten k und m gilt: k+m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen entahltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas

wobei R^s aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C_2 bis C_{22} darstellen kann.

T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

R¹: Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

R2: einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵, -NR⁵₂ wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (COOR⁶ wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂₀₀)
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form

-O-[R⁷-O]₀-[R⁸-O]_r-Y

Die Reste R⁷ und R⁸ stellen vorteilhaft Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 - C_{22} , wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: $q+r \ge 1$.

über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel -(O-CH₂-CH₂)_s-SO₃R¹

mit $s \ge 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Die Funktionalität der erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten beschränkt sich natürlich nicht auf die Verwendung von OH-Gruppierungen, sondern schließt auch COOH-Endgruppierungen ein oder Mischungen von beiden, wobei auch hier gilt, daß mindestens zwei COOH-Gruppen frei im Molekül vorhanden sein müssen. Reaktive Derivate wie Anhydride, Ester, Epoxide oder Halogenide sind natürlich ebenfalls einsetzbar.

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymere können vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1.000 - 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 - 15.000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der zugrundeliegenden funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivate (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate und Acetate, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinnderivate als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Vereste-

rung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titantetraisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120 °C bis 280 °C durchgeführt, wobei der entstehende leichter siedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, bevorzugt unter vermindertem Druck bis zu < 0,1 mbar.

Als Edukte für das Polyestergerüst erfindungsgemäßer Kammpolymere können polymere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Auch statistische oder blockartige Copolymere der oben genannten Verbindungsklasse mit anderen vinylischen Monomeen wie beispielsweise Styrol, Acrylamid, α-Methylstyrol, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolacton, Acrylamidopropylensulfonsäure und deren Alkal-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid), DADMAC, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Crotonsäure, Vinylacetamid, Vinylmethylacetamid, Vinylforamid, Acrylsäure oder Methacrylsäurederivate (beispielsweise freie Säure oder Ester), oder Acrylamidderivate oder Vinylacetat können zur Ausbildung der polymeren Hauptkette dienen.

Als Basis für mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form $HO-[R^3-O)_k-[R^4-O)_m-H$, können bifunktionelle Alkoholkomponenten eingesetzt werden.

Dafür eignen sich insbesondere mindestens difunktionelle aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder ein Polyglycol der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H. Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylreste dar mit ei-

Xylitol

ner Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , wobei beide Reste gleich oder verschieden sein können. Für die Koeffizienten k und m gilt: $k+m \ge 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen..

Es kann von besonderem Vorteil sein, statt difunktioneller Alkoholkomponenten tri-, tetra- oder allgemein polyfunktionelle Alkoholkomponenten einzusetzen, beispielsweise vorteilhaft gewählt aus der folgenden Gruppe:

Als Basis für mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , beispielsweise Organyleinheiten des Schemas

können beispielsweise aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder dessen Anhydride eingesetzt werden, beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure eingesetzt werden. Auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten sind als Monomereinheit im beanspruchten Zielmolekül möglich.

Als sulfongruppenhaltige Monomere eignen sich sulfonierte aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Dialkohole, Disäuren bzw deren Ester, wie beispielsweise Sulfobernsteinsäure, 5-Sulfoisophthalsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumsalze mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten. Unter den Alkalisalzen sind insbesondere Lithium- und Natriumsalze bevorzugt.

Weiterhin kommen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Amine mit C_1 bis C_{22} Alkyl- bzw Arylresten und/oder aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit C_1 bis C_{200} Alkyl- oder Arylresten und/oder Polyalkoxyverbindungen der Form -O-[\mathbb{R}^7 -O] $_{\mathbb{Q}}$ -[\mathbb{R}^8 -O] $_{\mathbb{C}}$ -X, wobei die Reste \mathbb{R}^7 und \mathbb{R}^8 Alkylreste, die gleich oder verschieden sein können eine Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} darstellen und der

Rest X sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein kann und die Koeffizienten q und $r: q+r \ge 1$ sind, zum Einsatz.

Ebenso geeignet sind sulfonierte Mono- oder Polyethylenglykole oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze: $(H-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1$ mit $s \ge 1$ wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.)

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester werden die zur Ausbildung der Seitenkette eingesetzten Alkohole und Säuren bzw Ester vorteilhaft in den molaren Verhältnissen von 1:1 bis etwa 10:1 (1 bzw. 10 Teile Di- oder Polyol) eingesetzt und der sich bildende Alkohol und Wasser und die Überschußkomponente nach erfolgter Kondensation destillativ entfernt. Im Zielmolekül liegen Alkohol- und Säurekomponenten vorzugsweise im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vor.

Der Anteil der sulfonsäureresthaltigen Säurekomponenten beträgt 1 bis 99 mol.-%, bevorzugt 10 bis 40 besonders bevorzugt 15 bis 25 mol.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Carbonsäuren.

Sehr günstige anwendungstechnische Eigenschaften haben die sulfongruppenhaltigen Polyester der allgemeinen Formel I, wenn als Diolkomponenten 1,2-Propandiol und/oder Diethylenglycol und/oder Cyclohexandimethanol, als Carbonsäuren Isophthalsäure auch mit,1,3-Cyclohexandicarbonsäure oder auch mit 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder auch mit Adipinsäure und als sulfogruppenhaltige Reste 5-Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz, das Natriumsalz der Isethionsäure eingesetzt werden.

Nachfolgend ist ein Ausschnitt aus einem erfindungsgemäßen Kammpolymermolekül aufgeführt, wobei eine Polyacrylsäurekette das Rückgrat des Kammpolymermoleküls bildet. Die Säurefunktionen sind mit Polyolen verestert, welche ihrerseits mit einer Säurefunktion von Isophthalsäuremolekülen verestert sind. Weitere Polyole, von denen sich Strukturelemente dieses Polymermoleküls herleiten sind Pentaerythritol, 1,2-Propandiol. Als sulfonatgruppenhaltiges Agens, von dem sich Strukturelemente des Polymermoleküls herleiten, dient beispielsweise das 5-Sulfoisophthalsäuredialkylester-Na-Salz.

Aus Gründen der Reaktionsführung, welche dem Fachmann bekannt sind, herrscht im Zielpolymer keine absolute Einförmigkeit der Substitution vor, vielmehr ist von einer gewissen statistischen Verteilungsbreite der Substitution auszugehen. Ferner werden bestimmte reaktive Molekülgruppierungen auch zu Vernetzung zweier oder mehrerer Polymerketten zu einem mehr oder weniger komplexen Netzwerk zu beobachten sein, wie es das nachfolgende Molekülschema auch darzustellen versucht.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, sulfonhaltigen Polyester sind farblose bis gelbliche, geruchsneutrale Feststoffe. Sie sind in Wasser und Alkoholen gut löslich. Sie können vorteilhaft in kosmetische Zubereitungen zur Festigung der Haare eingearbeitet werden.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Kammpolymere erfolgt vorteilhaft, indem ein oder mehrere mehrfunktionelle Alkohole mit einer sulfonsäuregruppenhaltigen, mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz, beispielsweise 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, gegebenenfalls einer weiteren mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz und einem Polymer mit einer oder mehreren Polycarbonsäuren, beispielsweise Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zusammengegeben, erhitzt und den üblichen Aufbereitungsschritten unterworfen werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polyacrylsäure-enthaltenden Polymerhauptkette und sulfongruppenhaltigen Polyester-Seitenarmen daher in kosmetische, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchhaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Siliconderivate.

In kosmetischen Zubereitungen zur Festigung der Haare, wie z.B. Haarsprays, Haarlacke, Schaumfestiger, Flüssigfestiger, Stylinggele usw., können die erfindungsgemäß einzusetzenden Kammpolymere vorzugsweise in Konzentrationen von 0.5 bis 30 Gewichtsprozent eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Festigung der Haare können als Haarsprays oder Schaumaerosole vorliegen und die dafür üblichen und dem Stand der Technik entsprechenden Zusätze enthalten, sofern eine entsprechende Kompatibilität vorliegt. Dies sind beispielsweise weitere Lösungsmittel wie niedere Polyalkohole und deren toxikologisch verträglichen Ether und Ester, Weichmacher, leicht- und schwerflüchtige Silicone, leicht- und schwerflüchtige verzweigte bzw. unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Emulgatoren, Antioxidantien, Wachse, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Konsistenzgeber, Antistatika, UV-Absorber, Parfums, usw.

Soll die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Haarspray oder Schaumaerosol verwendet werden, so wird in der Regel ein Treibmittel zugesetzt. Übliche Treibmittel sind niedere Alkane, beispielsweise Propan, Butan oder Isobutan, Dimethylether, Stickstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlendioxid oder Gemische aus diesen Substanzen.

Bei Verwendung in mechanischen Sprüh- oder Schaumvorrichtungen, beispielsweise Sprühpumpen oder manuellen Schaumpumpen bzw. Squeeze-systemen, kann das Treibmittel in der Regel entfallen.

Die wäßrigen erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem - meist festen - kolloid zerteilten Stoff aus langkettigen Molekülgruppierungen

(z.B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z.B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliermittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung miteinander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliermittel aus, d.h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliermittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser), wohingegen ein vorwiegend unpolares Geliermittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.

Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrükkenbindungen zwischen Geliermittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100 % aus Wasser bestehen (neben beispielsweise ca. 0,2 - 1,0 % eines Geliermittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturelementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. "gelatum" = "Gefrorenes" über den alchimistischen Ausdruck "gelatina" (16. Jhdt.) für nhdt. "Gelatine"] durchaus gerecht werden.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß der Erfindung beispielsweise kann es sich beispielsweise auch um Shampoonierungsmittel, Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben, um eine Frisier- oder Behandlungslotion handeln.

Erfindungsgemäße Zubereitungen können sich gegebenenfalls vorteilhaft durch einen Gehalt an Tensiden auszeichnen. Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpo-

lare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und - je nach Wunsch – für Schaumregulierung.

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielweise –COO, –OSO₃², –SO₃, während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- · kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfatoder Sulfonatgruppen auf. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quarternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wäßriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:

RNH₂*CH₂CH₂COOH X* (bei pH=2) X* = beliebiges Anion, z.B. Cl*

RNH₂*CH₂CH₂COO* (bei pH=7)

RNHCH₂COO⁻ B⁺ (bei pH=12) B⁺ = beliebiges Kation, z.B. Na⁺

Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wäßrigem Medium keine Ionen.

18

A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

- Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
- 2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
- 3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natrium-lauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarkosinat,
- 4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
- 5. AcyiLactylate, lauroyllactylat, Caproyllactylat
- 6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

- Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
- Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6 Citrat und Natrium PEG-4 Lauramidcarboxylat,
- Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13 Carboxylat und Natrium PEG-6 Cocamide Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat,

Sulfonsäuren und Salze, wie

- 1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
- 2. Alkylarylsulfonate,
- 3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C_{12-14} Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
- Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sulfosuccinat

sowie

19

Schwefelsäureester, wie

- Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃ Parethsulfat,
- 2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA- Laurylsulfat.

B. Kationische Tenside

Gegebenenfalls vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

- 1. Alkylamine,
- 2. Alkylimidazole,
- 3. Ethoxylierte Amine und
- 4. Quaternäre Tenside.
- 5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyldimethylstearylammoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

- Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,
- 2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

20

D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

- 1. Alkohole,
- 2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
- 3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
- Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
- 5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte te Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
- 6. Sucroseester, -Ether
- 7 Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
- 8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

In der Regel ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Verwendung von anionischen, amphoteren und/oder nicht-ionischen Tensiden gegenüber der Verwendung von kationischen Tensiden bevorzugt.

Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektroyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer

Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampoonierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampoonierungsmittel vorliegen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält die erfindungsgemäßen Kammpolymere.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

(A) Herstellungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1

Edukt	Masse (g)
Isophthalsäure	265,81
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,96
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

^{*2} mol-OH-Gruppen, M=25.000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 I Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N2 inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca. 173°C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210°C, danach auf 240-250°C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250°C kondensiert. Anschließend wird mit N2 belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Edukt	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	132,80
Isophthalsäure	132,91
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

^{*2} mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 I Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N2 inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca.173°C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210°C, danach auf 240-250°C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250°C kondensiert. Anschließend wird mit N2 belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Edukt	Mol (mmol)
O O Nachthaliadiagrhappäuro	172,95
2,6-Naphthalindicarbonsäure	·
Isophthalsäure	132,91
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

^{*2} mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol aquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 I Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170° C erhitzt. Bei ca.173° C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250°C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Edukt	Moi (mmoi)
	404.00
Adipinsäure	161,80
Isophthalsäure	132,91
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

^{*2} mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 I Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, Adipinsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170° C erhitzt. Bei ca. 173° C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250° C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Edukt	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	99,20
Isophthalsäure	66,46
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

^{*2} mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 I Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca.173° C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250° C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Edukt	Mol (mmol)
Isophthalsäure	265,80
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,4-Cyclohexandimethanol	144,21
1,2-Propandiol	119,31
Diethylenglycoi	166,95

^{*2} mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise

In einem 2 I Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,4-Cyclohexandimethanol,1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N2 inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca.173°C beginnt, die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210°C, danach auf 240 - 250°C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250°C kondensiert. Anschließend wird mit N2 belüftet und die Schmelze ausgetragen.

(B) Rezepturbeispiele:

Haarsprays: Beispiele 1 - 6

ſ	Aerosol-Haarspray		Aerosol-Haarspray	
	starke Festigung		extra starke	
			Festigung	
	1	<u>2</u>	3	
Polyester gemäß Her-	8,00	8,00	10,00	
stellungsbeispiel 1				
Ethanol	40,00	25,00	25,00	
Parfüm, Pflegewirk- stoffe, pH-Einstellung, Konservierungsmittel, Lösungsvermittler, Korrosionsschutzmittel	q.s.	q.s.	q.s.	
Dimethylether	40,00	30,00	30,00	
Wasser, VES		ad 100,00		

[Aerosol-	Nonaerosol-l	Haarspray	
	Pflegehaarspray	extra starke	extra starke Festigung	
	4	<u>5</u>	<u>6</u>	
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 2	8,00	10,00	10,00	
Ethanol	40,00	-	55,00	
Parfüm, Pflegewirk- stoffe, pH-Einstellung, Konservierungsmittel, Lösungsvermittler, Korrosionsschutzmittel	q.s.	q.s.	q.s.	
Dimethylether	40,00	•	-	
Wasser, VES ad 100,00				

29

Schaumfestiger: Beispiele 7 - 8

Γ	Schaumfestiger	Schaumfestiger
	starke Festigung	extra starke Festigung
	7	<u>8</u>
Polyester gemäß Her-	8,00	10,00
stellungsbeispiel 3		
Cocamidopropylbetain	0,50	0,50
Parfüm, Konservie-	q.s.	q.s.
rungsmittel, pH-Einstel-		
lung, Lösungsvermittler		
Propan/Butan	8,00	8,00
Wasser, VES	ad 100,00	

Stylinggele: Beispiele 9 - 10

Γ	Stylinggel	Stylinggel
	starke Festigung	extra starke Festigung
	9	<u>10</u>
Polyester gemäß Her- stellungsbeispiel 4	8,00	10,00
Carbomer	0,50	0,50
Parfüm, Konservie- rungsmittel, Neutralisa- tionsmittel, Lösungs- vermittler	q.s.	q.s.
Propylenglycol	5,00	5,00
Wasser, VES	ad 1	00,00

Styling-Shampoos: Beispiel 11 - 12

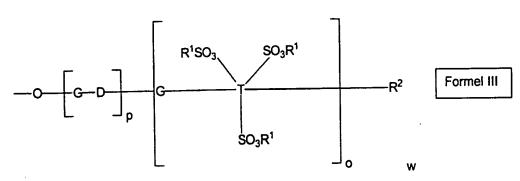
	Styling-Shampoo mit Perlglanz	
	11	12
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 5	5,00	5,00
Natriumlaurethsulfat	11,00	11,00
Cocamidopropylbetain	2,50	2,50
Glycoldistearat	2,00	•
Parfüm, Konservierungsmittel, pH-Einstellung, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.
Dimethicon Copolyol	0,50	0,50
Wasser, VES	S ad 100,00	

pH einstellen auf 6,0

^{*} PVP/VA Copolymer = Neutraler Filmbildner (Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat), Luviskol VA 64 W der BASF

Patentansprüche

- 1. Wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen
- 2. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre polymere Hauptkette gewählt wird aus der Gruppe der polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbonensäure.
- 3. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie gewählt werden aus der Gruppe der Polyester folgender generischer Strukturformeln



obei p und o so gewählt werden, daß mittlere Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 -100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet,

die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I - III vorteilhaft bestehen aus:

G: gewählt wird aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O)_k-[R⁴-O)_m-H, entsprechend einer Organyleinheit

$$\left(O-R^3 \right)_k \left(O-R^4 \right)_m O$$

wobei die Reste R³ und R⁴ Alkylenreste darstellen mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerwiese verschieden sein müssen.

wobei für die Koëffzienten k und m gilt: $k+m \ge 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen entahltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas

wobei R^{S} aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C_{2} bis C_{22} darstellen kann.

- T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen
- R¹: Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Um, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

R²: einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵,
 -NR⁵₂ wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (-COOR⁶ wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂∞)
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form

$$-O-[R^7-O]_q-[R^8-O]_r-Y$$

Die Reste R^7 und R^8 stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 - C_{22} , wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: $q+r \ge 1$.

über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel -(O-CH_Z-CH₂)_s-SO₃R¹

mit $s \ge 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzen Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

- 4. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre mittleren Molekulargewichte vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1.000 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 15.000 g/mol.
- 5. Haarbehandlungsmittel mit einem wirksamen Gehalt an einem oder mehreren Kammpolymeren nach einem der Ansprüche 1 - 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No PCT/EP 99/01428

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	C08G63/688		
			Ì
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification	symbols)	
IPC 6	C08G		
		the dead on the fields ago	retrod.
Oocumenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that suc	th documents are included in the helds each	acted .
		the americal engry forms (1804)	
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data base	and. Witere practical sealer retires esser-	
,			
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	vant passages	Relevant to claim No.
Category '	Citation of document, with indication, while appropriate, or the		
Α	DATABASE WPI		1
^	Section Ch. Week 8506	CD.	
	Derwent Publications Ltd., London Class A25, AN 85-035383	, ub;	
	YP002108579		
	2 JP 59 230057 A (TOA GOSEI CHEM	IND LID),	
	24 December 1984 (1984-12-24) abstract		
•			. 1
A	EP 0 204 234 A (HENKEL KGAA) 10 December 1986 (1986-12-10)		•
	claim 1		
F	urther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
* Special	categories of cited documents:	T later document published after the in	emational filing date
.4. 400	ment defining the general state of the art which is not	or pnority date and not in contact was cited to understand the principle or the	
cor "E" earli	raidered to be of particular relevance for document but published on or after the International	invention "X" document of particular relevance; the	
filing date Carmon "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve		(* document of particular never or cannot be considered to cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone of document of particular relevance; the claimed invention invention the constant of the particular networks.)	
wh	ich is cited to establish the publication date of allocate.	cannot be considered to involve an i	nore other such docu-
oth oth	urment reterring to an oral disclosure, use, exhibition or ner means	ments, such combination being obvi in the art.	Ona to a heranti surano
lati	ument published prior to the international filing date but or than the priority date claimed	"&" document member of the same pater	
Date of	the actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	am ar ishar
	8 July 1999	19/07/1999	
A1		Authorized officer	
мать а	nd mating address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Niaounakis, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inten and Application No
PCT/EP 99/01428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59230057	A 24-12-1984	JP 1614288 C JP 2038110 B	15-08-1991 29-08-1990
EP 0204234	A 10-12-1986	DE 3519678 A AU 581517 B AU 5822486 A JP 61283620 A	04-12-1986 23-02-1989 04-12-1986 13-12-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inter nales Aktenzeicher
PCT/EP 99/01428

A. KLASSIF IPK 6	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G63/688		
Nach der Inte	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und der IPK	
D DECUED	CHIERTE GERIETE		
Recheroment	er Mindestprutstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6	C08G		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestpruistoff gehörende Veröffentlichungen, sowei	n diese unter die recherchierten Gebiete (allen
Während de	r internationation Recherche konsultiante elektronische Oatenbank (Nam	ie der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegnille)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Commonder Tolla	Betr. Anspruch Nr.
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowed erforderlich unter Angabe d	let in Retractif Kommencett Lene	
A	DATABASE WPI		1
Α	Saction Ch. Week 8506		
	Derwent Publications Ltd., London,	GB;	
	Class A25, AN 85-035383 XP002108579		
	2 JP 59 230057 A (TOA GOSEI CHEM 1	IND LTD),	
	24. Dezember 1984 (1984-12-24)		
	Zusammenfassung		
A	EP 0 204 234 A (HENKEL KGAA) 10. Dezember 1986 (1986-12-10) Anspruch 1		1
	and doe Endantring von Feld C ZU	X Siehe Anhang Patenttamtie	
⊕ لــا∣	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Inehmen	A second and the party displaying	m internationalen Anmeldedatum
"A" Veről	ere Kategorien von angegenen stand der Technik definiert. Frincht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum verorierität Anmeldung nicht kollidiert, sondern r Erfindung zugrundeliegenden Prinzit	iur zum Verständnis des der es oder der ihr zugrundeliegenden
Ann	with the diagramst ist eigen Prioritätsanspruch Zwedelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffen erfindenschar Tätigkez beruhend be	
schi	nemmanng, die gestjakt ist einen von die das Veröffentlichungsdatum einer einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung belegt werden eren im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"V" Veröttertlichung von besonderer Bed	eutung; die beansprucme Emmoung even beninend betrachtet
aus	geführt)	kann nicht als auf entridenstelle i all werden, wenn die Veröffentlichung in Veröffentlichungen dieser Kategone diese Verbindung für einen Fachmai	in Verbindung gebracht wird und
eine	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Machatum, aber nach	5" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	en Patentiamilie ist
den	nomiterung, die vor dem internationalischen worden ist n beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist es Abschlussee der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen	Recharchanberichts
	8. Juli 1999	19/07/1999	
Name un	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevolimschtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Niaounakis, M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehoren

nterr. Jales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01428

im Recherchenbencht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung 24-12-1984	Mitglied(er) ger Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung 15-08-1991 29-08-1990
JP 59230057 A		JP 1614288 C JP 2038110 B	
EP 0204234 A	10-12-1986	DE 3519678 A AU 581517 B AU 5822486 A JP 61283620 A	04-12-1986 23-02-1989 04-12-1986 13-12-1986